Stereochemische Studien

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität

zu Marburg.

vorgelegt von

Hans Terhorst

aus Sterkrade

Marburg 1932

Dissertations-Verlag G. H. Nolte, Düsseldorf

Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 8. Dezember 1931.

Referent: Professor Dr. G. Wittig.
Korreferent: Professor Dr. H. Meerwein.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. April 1932.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554407_0100

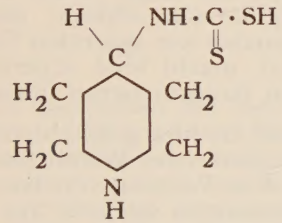
Theoretischer Teil.

A) Zur Isomerie gewisser Amino-dithiocarbaminsäuren.

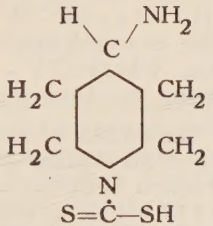
In Anlehnung an Arbeiten von C. Harries[1]) und Mitarbeitern untersuchte L. Orthner[2]) die Strukturverhältnisse der Dithiocarbaminsäuren, die bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf γ-Amino-piperidine entstehen. So bildet sich aus dem γ-Aminopiperidin selbst und Schwefelkohlenstoff, je nachdem, ob die Umsetzung in Aether oder in Alkohol erfolgt, eine Dithiocarbaminsäure vom Schmelzpunkt 88—89° oder vom Schmelzpunkt 250°. Durch Auflösen in Alkohol, auch Wasser, lagert sich die Verbindung vom niedrigen Schmelzpunkt momentan in die höherschmelzende um.

Eine Strukturisomerie, etwa im Sinne von I und II ist völlig ausgeschlossen, da nach Orthner auch das γ-Amino-N-methyl-α,α'-tetramethyl-piperidin, dessen Ringstickstoffatom also statt Wasserstoff eine Methylgruppe trägt, ebenfalls zwei analog entstehende und entsprechend sich verhaltende Dithiocarbaminsäuren der eindeutigen Struktur III bildet:

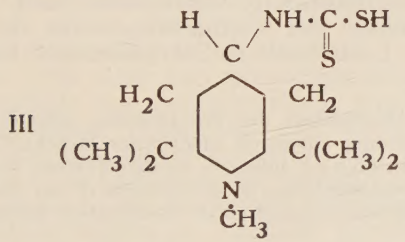
I



II

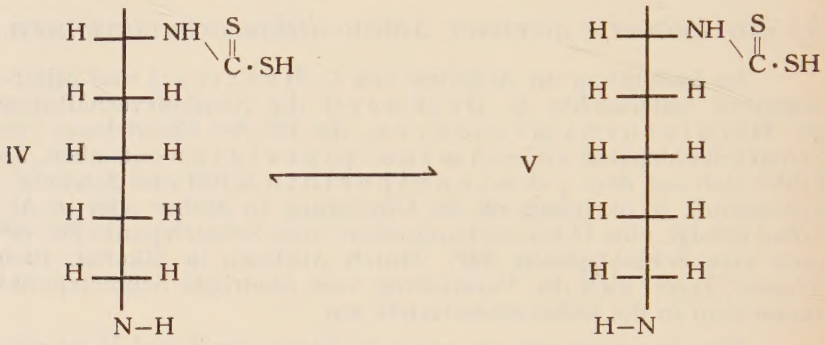


III



[1]) A. **417**, 107 ff. (1918).
[2]) A. **456**, 225 (1927).

Es lag daher nahe, diese Isomerieverhältnisse stereochemisch zu deuten, also die Raumanordnung der Atome in der Molekel dafür verantwortlich zu machen.[1]) Harries,[2]) der solche Dithiocarbaminsäure-Paare bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die beiden diastereomeren γ-Amino-α,α'-trimethyl-piperidine auffand, erklärte die Isomerie mit der Annahme eines Asymmetriezentrums am Ringstickstoff, wie die Seitenprojektion am Beispiel der γ-Amino-piperidyl-dithiocarbaminsäure verdeutlicht:



Da aber diese Cis-trans-Isomerie, die durch die Lagerung des Wasserstoffs am Heteroatom und der Dithiocarbaminsäure-Gruppe bedingt ist, eine starre Anordnung der drei Stickstoffvalenzen zur Voraussetzung hat, muß dieser Deutungsversuch aufgegeben werden. Nach dem jetzigen Stand der Kenntnisse[3]) sind das Ammoniak und seine Substitutionsderivate, die Amine, zwar im Sinne von Hantzsch-Werner irregulär-tetraedrisch aufgebaut; aber die Beweglichkeit der drei Liganden am zentralen Stickstoff, wie das Schema IV ⟷ V andeutet, macht eine experimentelle Isolierung der theoretisch möglichen Raumisomeren illusorisch.

Weiterhin ist zu bedenken, daß die hier gebrachten Formulierungen als Amino-dithiocarbaminsäuren der Wirklichkeit nicht entsprechen können, sondern nach dem Vorgang von Bredig[4]), Pfeiffer[5]) u. a. wie andere Aminosäuren salzartig als Betaine, Ammoniumdithiocarbaminate, aufzufassen sind, was die relativ hohen Schmelzpunkte der Verbindungen (in der Mehrzahl um 200°), ihre leichte Löslichkeit in Solventien mit hoher Dielektrizi-

---

[1]) Die dritte Möglichkeit der Polymorphie, also der im Kristallgitter verschiedenen Anordnung chemisch identischer Molekeln ist durch die Untersuchungen von Orthner insofern ausgeschlossen worden, als aus den Lösungen der Dithiocarbaminsäuren unbekümmert um jede Kristallkeimwirkung immer nur die höherschmelzende Modifikation auskristallisiert.

[2]) l. c.

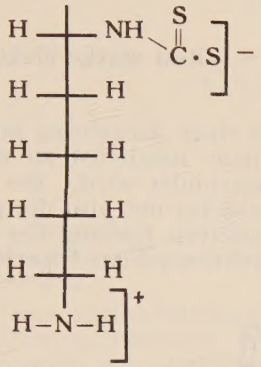
[3]) G. Wittig, „Stereochemie" (1930) S. 176 ff.

[4]) Ph. Ch. **13**, 323 (Anm.) (1894).

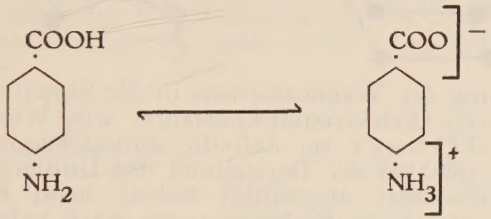
[5]) B. **55**, 1762 (1922).

tätskonstante (Wasser, Alkohol) und ihre Schwerlöslichkeit in Solventien mit kleiner Dielektrizitätskonstante (Benzol, Aether, Chloroform) beweisen. Danach verliert der mit zwei Wasserstoffatomen beladene Ringstickstoff seine Asymmetrie, wie die Seitenprojektion VI erläutert.

VI



Damit wird gleichzeitig eine weitere Möglichkeit, daß eine Isomerie zwischen V und VI vorliegt, unwahrscheinlich gemacht. Zwar hat A. Bjerrum[1]) festgestellt, daß aromatische Aminocarbonsäuren wie die p-Amino-benzoesäure ein Gleichgewicht z. B.

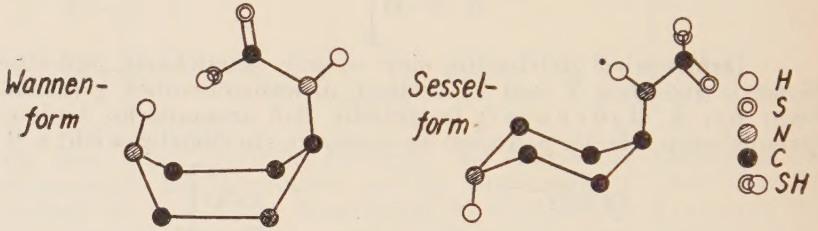


bilden, in dem neben der Salzkomponente die Aminocarbonsäure-Form bis zu 90% vertreten ist; aber es handelt sich hier stets um tautomere Formen, von denen immer nur die eine Phase aus der Lösung auskristallisiert und isolierbar ist. Außerdem konstatierte Bjerrum, daß die aliphatischen Aminocarbonsäuren in Lösung stets zu mehr als 99,5%, also praktisch vollständig als Ammoniumsalze vorliegen, zu denen demgemäß die Ammonium-dithiocarbaminate der Piperidinreihe zu zählen sind.

Orthner geht nun zur stereochemischen Interpretation der Dithiocarbaminate von der theoretisch wohlbegründeten und experimentell gestützten These aus, daß Cyclohexan und seine Derivate zwei Raumformen, eine Sessel- und Wannenform bilden, die auf Grund der beschränkten Drehbarkeit der einfach gebundenen Ringglieder leicht ineinander übergehen. Da die Aminogruppe die Methylengruppe sterisch gleichwertig vertreten kann, so wird sich auch das Piperidin und seine Abkömmlinge

[1]) Ph. Ch. **104**, 147 (1923).

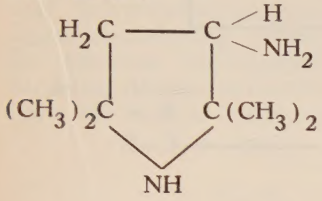
zwischen diesen labilen Grenzzuständen stetig umformen. Das Bild ändert sich aber sofort, wenn in γ-Stellung zur Aminogruppe eine Dithio-carbaminsäuregruppe eingeführt wird, da der negativ geladene $-C(=S)-S]^-$ -Rest und der positiv geladene $>NH_2]^+$ -Rest starke elektrostatische Kräfte aufeinander ausüben. Bei einer Anziehung innerhalb der Molekel werden sich die Gegenpole möglichst zu nähern suchen, wobei die Wannenform herausgebildet wird. Bei der zwischenmolekularen Anziehung der Dipole, bei der also die positive Ladung der einen Molekel mit der negativen Ladung der Nachbarmolekel den Ladungsausgleich erstrebt, wird das Piperidinmolekül zur Sesselform gestreckt.



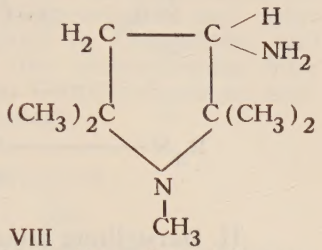
Die Umlagerung der Wannenformen in die Sesselformen in Solventien höherer Dielektrizitätskonstante, wie Wasser und Alkohol deutet Orthner so, daß die entgegengesetzt geladenen Gruppen, die sich bei der Darstellung der Dithiocarbaminate in Aether intramolekular abgesättigt haben, beim Lösungsprozeß der Kristalle, also beim Einbringen der stark polaren Molekeln des Wassers oder des Alkohols, auseinanderstreben und den Piperidinring zur Sesselform strecken, in der ein neues Kristallgitter aufgebaut wird, sofern die Lösung mit den neuen Molekeln übersättigt ist. Die erste Molekelart, in der die elektrostatischen Kräfte der salzbildenden Gruppen zum großen Teil innerhalb der Molekel wirksam sind („Esoform"), ist die niedrigschmelzende und in Wasser oder Alkohol leichter lösliche Form gegenüber der anderen Molekelart („Exoform"), deren Ladungen das festere Gefüge des Jonengitters zusammenhalten.

Nach Orthner nun ist die Vorbedingung für die Möglichkeit einer intra- und zwischenmolekularen Absättigung der salzbildenden Gruppen eine gewisse Biegsamkeit des zugehörigen Ringsystems, wie sie in der beschränkten Drehbarkeit der Sechsringglieder zum Ausdruck kommt. Da nun diese Beweglichkeit der Ringglieder beim Fünfring nach der Spannungstheorie unterbunden ist, müßte man erwarten, daß die vom Pyrrolidin abgeleiteten Dithiocarbaminate nur eine Modifikation bilden. Tatsäch-

lich aber konnte H. Pauly[1]) aus dem β-Amino-α, α'-tetramethyl-pyrrolidin VII beziehungsweise β-Amino-N-α, α'-pentamethyl-pyrrolidin VIII und Schwefelkohlenstoff:



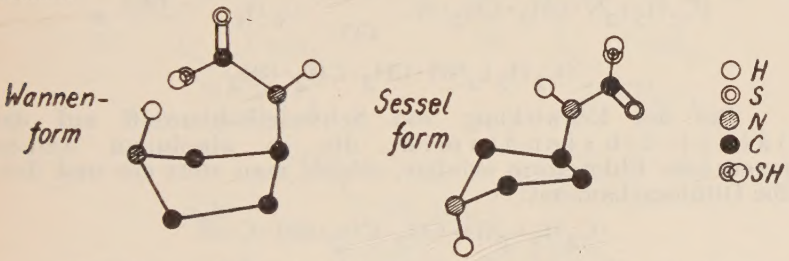
VII



VIII

je zwei Dithiocarbaminate darstellen, die in ihrer Darstellungsweise und in ihrem Verhalten völlig den oben besprochenen Dithiocarbaminaten entsprechen.

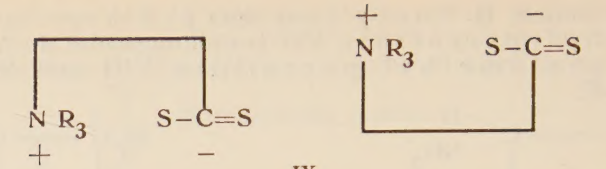
Statt aus dem gegebenen stereochemischen Tatsachenmaterial (Starrheit des Fünfringes, sterische Gleichwertigkeit der Amino- und Methylengruppe) den naheliegenden Schluß zu ziehen, daß „Eso"- und „Exo"-betain unabhängig von der Beweglichkeit des Ringsystems paarweise auftreten können, kommt Orthner zu der überraschenden Forderung, daß die starren Modelle der Fünfringe für solche mit Heteroatomen nicht zutreffen, daß also auch der Pyrrolidinring wie der Piperidinring und Cyclohexanring befähigt ist, eine Sessel- und Wannenform zu bilden:



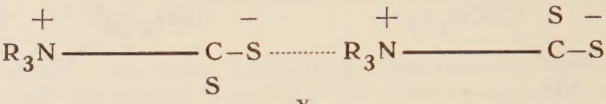
Für die vorliegende Arbeit war die Aufgabe gestellt, die in hohem Maße unwahrscheinliche Hypothese Orthners zu entkräften. Demgemäß waren solche Ammonium-dithiocarbaminate darzustellen, bei denen die Möglichkeit einer Wannen-Sessel-Isomerie von vornherein ausgeschlossen war. Für die Lösung dieser Aufgabe waren zwei Wege vorgezeichnet:

I. Darstellung aliphatischer Ammonium-dithiocarbaminate, deren ionogene Gruppen die beiden Möglichkeiten einer intramolekularen Absättigung unter Ringschluß (IX) oder einer intermolekularen Näherung unter Bildung langer Ketten (X) haben, wie das nachfolgende Schema erläutert:

[1]) A. **322**, 108 (1902).



IX



X

II. Darstellung aromatischer Ammonium-dithiocarbaminate, in deren Molekeln der starre Benzolkern den Piperidin- bezw. Pyrrolidinring vertritt.

Zunächst gelangte zur Untersuchung das as.-Diäthyl-äthylendiamin, das bekannt ist und nach Gabriel[1]) nach folgender Reaktionsfolge dargestellt wurde:

$$Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br + KN\begin{<}CO\\CO\end{>}C_6H_4 \longrightarrow$$

$$Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N\begin{<}CO\\CO\end{>}C_6H_4 \xrightarrow{(C_2H_5)_2NH}$$

$$(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N\begin{<}CO\\CO\end{>}C_6H_4 \xrightarrow{HCl}$$

$$(C_2H_5)_2NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Diäthyl-äthylendiamin, die in absolutem Aether, Dioxan oder Chloroform erfolgte, erhielt man stets ein und dasselbe Dithiocarbaminat:

$$(C_2H_5)_2\overset{+}{N}H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(=S)\overset{-}{S},$$

das beim Umlösen aus Wasser oder Alkohol unverändert wieder hervorging.

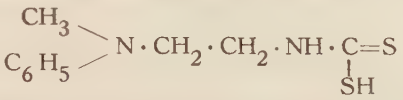
Anders verhielt sich das nach der Reaktionsfolge:

$$Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N\begin{<}CO\\CO\end{>}C_6H_4 + CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_5 \xrightarrow{HCl}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

[1]) B. **29**, 2526 (1896).

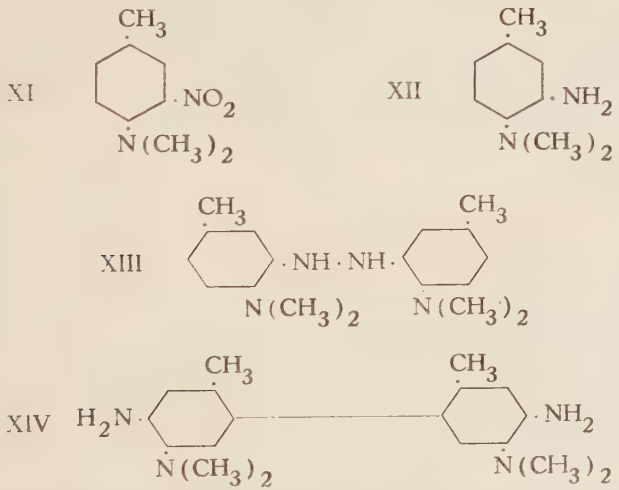
von Neumann gewonnene Phenyl-methyl-äthylen-diamin[1]). Bei der Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff in Chloroform trat keine Fällung ein, in absolutem Aether schied sich ein Oel ab, das sich wegen seiner Zersetzlichkeit (Abgabe von Schwefelwasserstoff) jedem Reinigungsversuch und jeder Charakterisierung entzog. Die Löslichkeit in Chloroform und der offenbar tiefliegende Schmelzpunkt der nachstehenden Verbindung deuten daraufhin, daß nicht das Dithiocarbaminat, sondern die Amino-dithiocarbaminsäure vorliegt:



zumal die Phenylgruppe am Stickstoff der Salzbildung entgegenwirkt. Im Einklang mit dieser Formulierung steht die Zersetzlichkeit der Aminosäure, die schon beim Stehen Schwefelwasserstoff abspaltet.

Die Uebertragung der Versuche auf homologe Diamine wurde nicht weiter verfolgt, da ihre Weiterführung in der Benzolreihe aussichtsreicher erschien.

Zunächst versuchte ich, das m-Amino-N-dimethyl-p-toluidin aus dem m-Nitro-N-dimethyl-p-toluidin[2]) nach der von Morgan und Clayton gegebenen Vorschrift[3]) darzustellen (XI ⟶ XII):

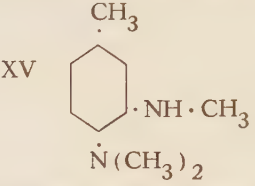


Nach der Reduktion mit Zinn und konzentrierter Salzsäure mußte das überschüssige Zinnsalz mit Schwefelwasserstoff beseitigt wer-

[1]) B. **24**, 2199 (1891).
[2]) das zufällig zur Verfügung stand.
[3]) Journ. chem. Soc. **37**, 947, (1905).

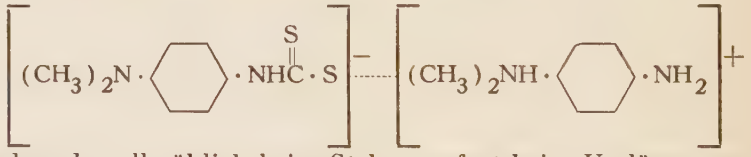
den, was wegen der voluminösen Beschaffenheit des Niederschlages die Aufarbeitung derart erschwerte, daß man sich nach einer Verbesserung der Reduktionsmethode umsah. Bei der elektrolytischen Reduktion der Nitroverbindung an einer Nickelkathode entstand jedoch nicht das gewünschte flüssige Anilin XII, sondern über das sich sofort umlagernde Hydrazoderivat XIII der bei 50—51° schmelzende Benzidinabkömmling XIV. Seine Nichtidentität mit XII folgte unter anderem daraus, daß sein Acetylierungsprodukt im Gegensatz zum m-Acetylamino-N-dimethyl-p-toluidin vom Schmelzpunkt 111,5—112,5° bei 129,5—130° schmilzt.

Die Weiterverarbeitung des nach der ersten Methode mit sehr schlechter Ausbeute dargestellten m-Amino-N-dimethyl-p-toluidins über das Monomethylderivat XV

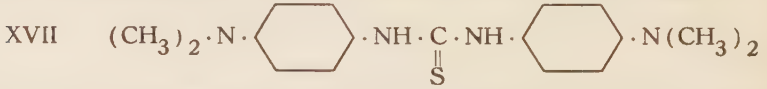
XV 

zur Dithiocarbaminsäure mußte wegen Substanzmangels abgebrochen werden.

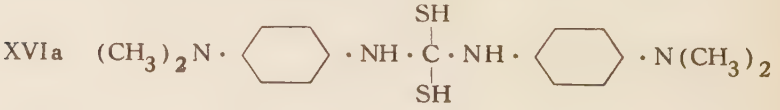
Man wandte sich dann dem leicht zugänglichen p-Amino-N-dimethylanilin zu, das bei der Reduktion des p-Nitroso-dimethylanilins entsteht. Bei Zugabe von Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung des Anilins in absolutem Aether oder Benzol fällt ein gelblich weißes Pulver aus, das bei 90—91° schmilzt und sich beim Stehen unter Schwefelwasserstoffentwicklung rasch zersetzt. Der Analyse nach ist das Thiocarbaminat XVI

XVI 

entstanden, das allmählich beim Stehen, sofort beim Umlösen aus Wasser Schwefelwasserstoff abspaltet und in das unscharf bei 169—174° schmelzende Thioharnstoffderivat XVII übergeht:

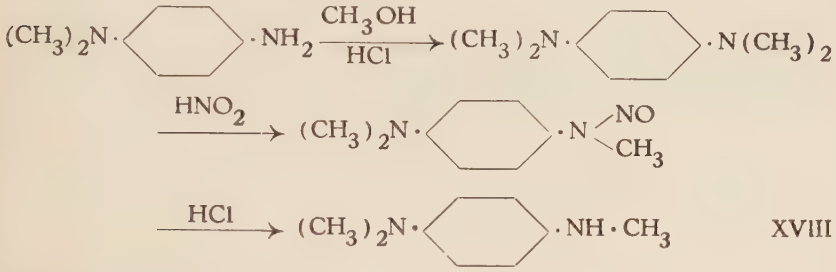
XVII 

Der Formel XVI dürfte die Formel:

XVIa 

vorzuziehen sein, da nach XVI nicht einzusehen ist, weshalb die freie NH_2-Gruppe nicht ihrerseits mit CS_2 eine NH. C$\langle^{S}_{SH}$ – Gruppe bildet, die wieder mit der basischen $(CH_3)_2N$-Gruppe Salzbildung eingeht, und so fort in langer Kette. Die modifizierte Formel läßt auch den Uebergang zum Thioharnstoff $R \cdot NH \cdot \underset{\underset{S}{\|}}{C} \cdot NH \cdot R$ besser verstehen.

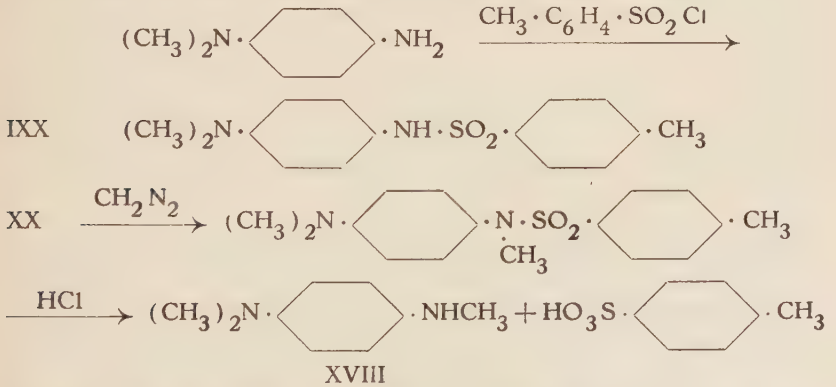
Weiter interessierte das Verhalten des Trimethyl-p-phenylendiamins XVIII, das von Wurster und Schobig[1]) nach dem Reaktionsschema:



XVIII

gewonnen wurde.

Da die Ausbeuten nach diesem Verfahren zu wünschen übrig ließen, versuchte man das Trimethyl-p-phenylendiamin aus dem Dimethyl-p-phenylendiamin über das p-Toluol-sulfanilid IXX durch Einwirkung von Diazomethan und nachfolgender Verseifung zu gewinnen.

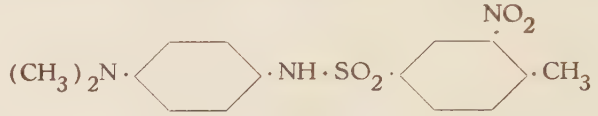


XVIII

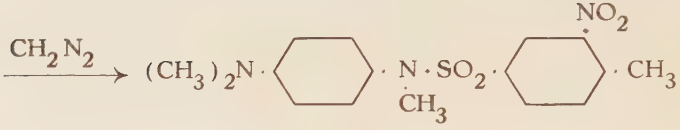
Es war anzunehmen, daß das p-Toluolsulfanilid IXX, das sich wie alle Sulfanilide primärer Amine in Natronlauge unter Salzbildung löst, etwa die Acidität eines Phenols besitzt und daher

[1]) B. **12**, 1809 (1879).

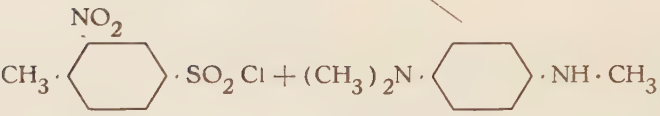
mit Diazomethan methylierbar ist. In der Tat konnte nach mehrtägigem Stehen der ätherischen Lösung neben dem alkalilöslichen Ausgangsprodukt das methylierte Sulfanilid XX nachgewiesen werden, allerdings in sehr schlechter Ausbeute. Als man an Stelle des p-Toluolsulfanilids das m-Nitro-p-toluolsulfanilid XXI



XXI

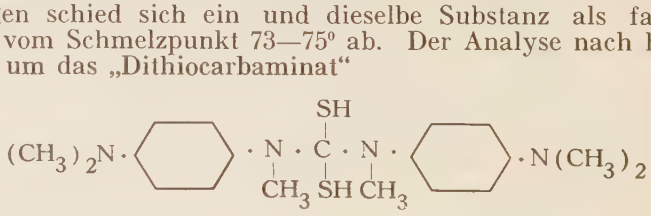


XXII

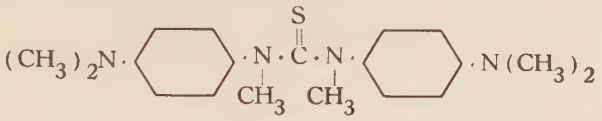


darstellte und in benzolischer Lösung mit Diazomethan umsetzte, entwickelte sich lebhaft Stickstoff, und die Aufarbeitung führte in guter Ausbeute zum entsprechenden Methylderivat XXII, das identisch mit dem aus Trimethyl-p-phenylendiamin und m-Nitro-p-toluolsulfochlorig gewonnenen Sulfanilid war. Da aber die Verseifung des Sulfanilids sowohl mit Alkali wie mit Säuren auf Schwierigkeiten stieß und damit die Darstellung des Trimethyl-p-phenylendiamins nach dieser Methode gegenüber der erstgenannten keine Vorteile bot, so sah man von einer Weiterführung der Versuche ab.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Trimethyl-p-phenylendiamin erfolgte einmal in Chloroform und ein andermal in Aether. Daneben versetzte man Schwefelkohlenstoff im Ueberschuß mit Diamin. Bei allen Umsetzungen schied sich ein und dieselbe Substanz als farbloses Pulver vom Schmelzpunkt 73—75° ab. Der Analyse nach handelt es sich um das „Dithiocarbaminat"



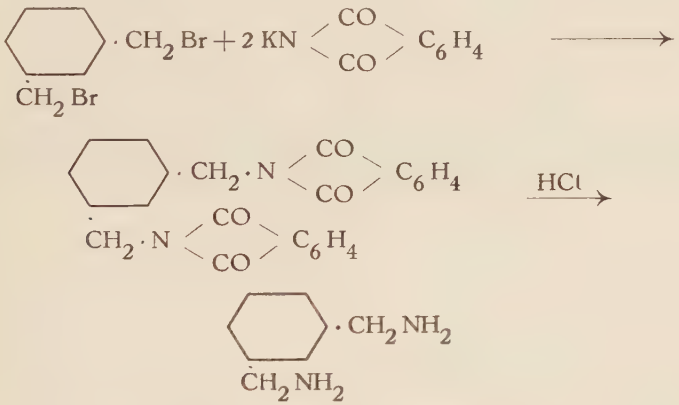
das wie das „Dithiocarbaminat“ XVIa rasch Schwefelwasserstoff abspaltet und in den Thioharnstoff XXIII



XXIII

übergeht. Es zeigt sich also, daß bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf aromatische Amine unbeständige Dithiocarbaminsäuren bezw. Dithiocarbaminate gebildet werden, deren Zersetzung beim Umlösen aus Wasser beschleunigt wird. Man ging daher dazu über, solche aromatischen Diamine als Versuchssubstanzen darzustellen, deren Aminogruppen nicht unmittelbar am Benzolkern sitzen, sondern durch Methylengruppen von ihnen getrennt sind, in der Hoffnung, daß die abgeleiteten Dithiocarbaminate von mehr aliphatischem Charakter stabiler sind.

Zur Untersuchung gelangte das aus m-Xylylenbromid und Phtalimidkalium verhältnismäßig leicht darstellbare m-Xylylendiamin XXIV:



XXIV

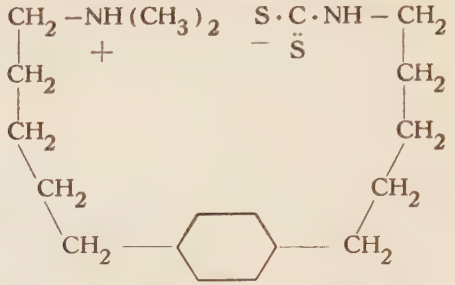
Bei der Reaktion mit Schwefelkohlenstoff in Chloroform entstand jedoch ein feinpulvriger Niederschlag, der unscharf bei 175—185° schmolz und wegen seiner Zersetzlichkeit nicht zu reinigen war.

Die gleichen Verhältnisse wurden bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das isomere p-Xylylendiamin beobachtet. Auch hier machte die Unbeständigkeit des Reaktionsproduktes der Weiterarbeit ein Ende.

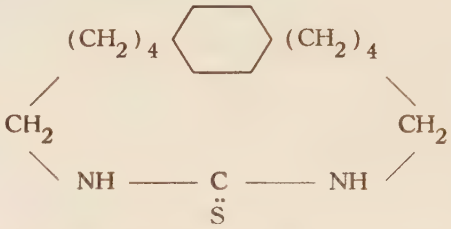
Es war nun beabsichtigt, homologe Diamine aufzubauen, deren Methylenketten eine intramolekulare Näherung der Ammoniumgruppe und des Dithiocarbaminsäurerestes gestatten, wie sie etwa dem Aufbau der γ-Amino-piperidyl-dithiocarbaminsäure entspricht. Eine solche Möglichkeit liegt modellgemäß zum Bei-

spiel dem p-(Dimethylamino-n-pentyl-phenyl)-n-pentylamin zu Grunde, wie das Schema XXV andeuten möge:

XXV



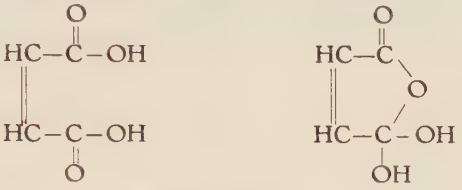
Aus Beispielen dieser Art wäre zugleich der noch unbekannte Ringschluß über den Benzolkern hinweg unter Bildung eines Esothioharnstoffs, z. B.:



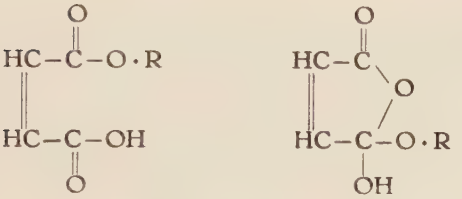
zu prüfen. Leider konnten diese Versuche nicht durchgeführt werden, da die Mittel hierzu nicht zur Verfügung standen.

B) Zur Strukturformel der Maleinsäure.

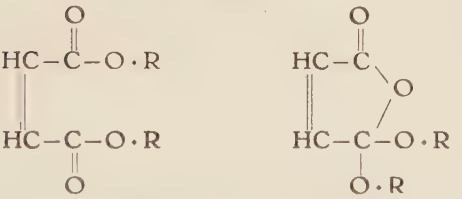
Für die Formulierung der Maleinsäure und ihrer Ester gibt es zwei Möglichkeiten:



Maleinsäure.



Saurer Maleinsäure-Ester.



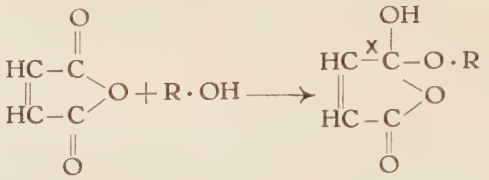
Neutraler Maleinsäure-Ester.

Gegenüber der acyclischen Schreibweise, die allgemein Anklang gefunden hat, vertrat R. Anschütz[1]) schon vor 45 Jahren die cyclische Formulierung der Maleinsäure und ihrer Derivate. Neuerdings haben v. Auwers und L. Harres[2]) auf Grund spektrochemischer Vergleichsmethoden gewichtige Argumente für die Dioxylactonform der Maleinsäure-Ester gebracht.

Zu der gleichen Anschauung gelangt man auch, wenn man die Bildungsmöglichkeiten der Ester aus dem Maleinsäure-

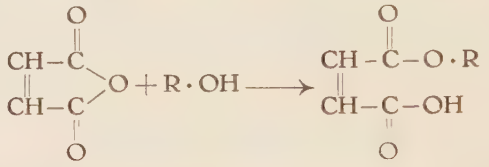
[1]) A. **239**, 161 (1886); vgl. R. Anschütz A. **461**, 155 (1928).
[2]) B. **62**, 1678 (1929); Ph. Ch. (A) **143**, 12 (1929).

anhydrid in Diskussion stellt. Der sich addierende Alkohol lagert sich entweder an die Doppelbindung der Carbonylgruppe an:



I.

wobei der Halbäther des Dioxylactons entsteht, oder aber die Aufnahme des Alkohols vollzieht sich unter Sprengung des stabilen Fünfringes, die zur Bildung der acyclischen Estersäure führt:



II.

Das zweite Reaktionsschema widerspricht aber den Grundsätzen der Spannungstheorie, die fordert, daß bei der chemischen Einwirkung auf Molekeln mit kombinierten Ringsystemen stets der gespanntere Ring sich öffnet. Bei dieser Regel macht auch die Doppelbindung, die formal als Zweiring anzusprechen ist, keine Ausnahme. So werden ungesättigte Verbindungen, wie das Cyclopenten oder das Cyclohexen vor der Sprengung des Fünf- bezw. Sechsringes erst die Doppelbindung (z. B. mit Wasserstoff oder Brom) absättigen. In der Molekel des Maleinsäureanhydrids wird also die ennergiereiche C=O-Gruppe bei der Reaktion vor dem stabilen Fünfring bevorzugt sein.

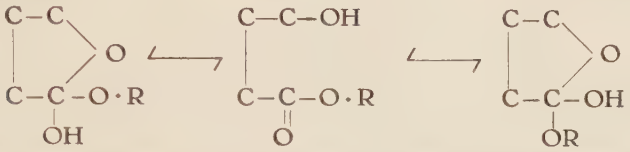
Eine experimentelle Entscheidung darüber, ob die Maleinsäurederivate cyclisch oder acylisch zu formulieren sind, konnten möglicherweise die sauren Ester liefern, da der Halbäther des Dioxylactons (I) an der mit einem Sternchen bezeichneten Stelle ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt im Gegensatz zu dem acyclischen Formelbild II. Es bestand also die Möglichkeit, saure Maleinsäure-Ester mit optisch aktiven Basen in die optischen Antipoden zu zerlegen.

Für diese Spaltungszwecke wurde der Maleinsäuremonomethylester dargestellt, den man am bequemsten [1]) durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Maleinsäurehydrid und Methylalkohol erhält. In einer Lösung von Chloroform vereinigte man die Estersäure mit Brucin im Molverhältnis 1:1 und ließ die Lösung allmählich verdunsten. Das sich abscheidende Brucinsalz saugte man von Zeit zu Zeit ab und untersuchte die Schmelzpunkte der Fraktionen, die aber nichts aus-

[1]) Nach R. Anschütz (A. **461**, 190, (1928) ist er durch partielle Verseifung des Maleinsäure-dimethylesters darstellbar.

sagten, da die Niederschläge sehr unscharf und unter Zersetzung um 210° herum schmolzen. Gleichzeitig ermittelte man die spezifischen Rotationen der nach dem Absaugen der Fraktionen verbliebenen Mutterlaugen. Bei erfolgreichem Verlauf der Spaltung mußte sich das Filtrat mit dem einen der beiden diastereomeren Brucinsalze anreichern und demgemäß eine Verschiebung der Rotationswerte erwarten lassen. Die bei gleichen Konzentrationen beobachteten Rotationen zeigten jedoch keine Aenderung. Auch die Spaltungsversuche der Estersäure über das Strychninsalz verliefen ergebnislos.

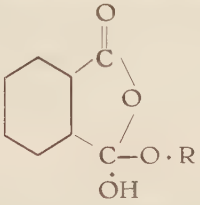
Das negative Resultat besagt nichts gegen die Dioxylactonformel der Maleinsäurederivate, da konfigurative Aenderungen am asymmetrischen Kohlenstoffatom im Sinne einer Ring-Ketten-Tautomerie:



durchaus nahe liegen. Es war damit die Möglichkeit gegeben, daß sich das tautomere Gleichgewicht wie bei vielen Zuckern, in meßbarer Zeit einstellte, und daß man die damit verbundene Rotationsänderung unter dem Polarimeter verfolgen konnte.

Zunächst gelangten die Brucin- bezw. Strychninsalze des Fumarsäure-monomethylesters zur Untersuchung, deren Drehungen in Chloroform, wie zu erwarten, konstant blieben. Aber auch die Brucin- bezw. Strychninsalze des Maleinsäure-monomethylesters zeigten innerhalb der Meßgenauigkeit konstante Rotationen, also keine Mutarotation, wenn man die Drehwerte ihrer Chloroform-Lösungen unmittelbar nach ihrer Bereitung mit denen nach einigen Stunden oder Tagen und mit denen nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° verglich.

Ebensowenig zeigte das Brucin- bezw. Strychninsalz des Phtalsäure-monomethylesters, der ebenfalls als Halbäther eines Dioxylactons formuliert werden kann:



die geringsten Anzeichen einer Mutarotation.

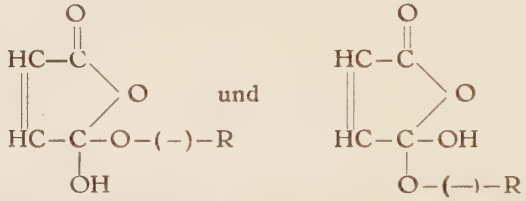
Will man dennoch an der cyclischen Formel der Malein- und Phtalsäure festhalten, so muß aus den Messungen, die nachfolgend tabellarisch zusammengestellt seien, der Schluß gezogen

werden, daß die Einstellung des tautomeren Gleichgewichts der diastereomeren Alkalisalze mit unmeßbar großer Geschwindigkeit erfolgt.

Tabelle der spezifischen Drehungen in Chloroform [1])

		Maleinsäure		Maleinsäure-monomethyl-ester	Phtalsäure-monomethyl-ester
		saures Salz	neutr. Salz		
Brucinsalz . .	I	[2])	−43,6°	−21,3°	0,0° [4])
	II		[3])	−21,8°	0,0°
Strychninsalz .	I	−9,1°	−64,1°	−21,8°	−24,7°
	II	−8,4°	−62,8°	−26,4°	−24,7°

Als weiterer Schritt zur Entscheidung zwischen den Formelbildern I und II war geplant, die sauren Ester der Maleinsäure mit optisch aktiven Alkoholen wie (—) — Menthol oder Borneol darzustellen, da in diesem Falle diastereomere Estersäuren der Zusammensetzung:



entstehen könnten. Inzwischen erfolgte eine Veröffentlichung von Wassermann [5]), dem es gelang, zwei verschieden schmelzende Mono — (—) — menthylester zu isolieren. Die naheliegende Annahme, daß es sich um die gesuchten diastereomeren Estersäuren der Maleinsäure handelt, sucht er dadurch zu stützen, daß er die physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Molekulargewicht, Absorption, Refraktion u. s. w.) dieser mit denen des sauren Fumarsäuremonmenthylesters vergleicht. Als merkwürdig muß dabei die von Wassermann nicht hervorgehobene Tatsache verzeichnet werden, daß die beiden Diastereomeren mit ihren physikalischen Konstanten keine Distanz von denen des Fumaresters wahren, sondern daß vielmehr die niedrigschmelzende Form die Mitte zwischen der höherschmelzenden

---

[1]) Näheres siehe im experimentellen Teil.

[2]) Wegen der Abscheidung des Salzes konnte die Drehung nicht beobachtet werden.

[3]) Das inzwischen ausgeschiedene Salz machte eine weitere Beobachtung unmöglich.

[4]) Eine Drehung wurde nicht beobachtet.

[5]) A. **488**, 211 (1931).

und dem Fumarester hält. Die von Wassermann vertretene Anschauung, daß hier eine Diasteriomerie vorliegt und damit die Dioxylactonformel der Maleinsäurerederivate gesichert ist, kann hier nicht geteilt werden.

Da also die Diastereomerie und damit die Dioxylactonformel der Maleinsäurederivate nicht mit der von Wassermann vertretenen Bestimmtheit aus den physikalischen Vergleichsmessungen abgelesen werden kann, und da die von mir angestellten Versuche eher gegen als für die cyclische Formulierung sprechen, so müssen zur klaren Entscheidung dieser Frage weitere Versuche angestellt werden.

Experimenteller Teil.

A) Zur Isomerie gewisser Amino-dithio-carbaminsäuren.

as.-Diäthyl-äthylendiamin.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

Diäthyl-äthylendiamin stellte man nach einer Arbeitsvorschrift von Gabriel[1]) durch dreistündiges Erhitzen von Bromäthylphtalimid mit Diäthylamin im Druckrohr auf 100° her. Anschließend wurde der Röhreninhalt durch Kochen mit 20%iger Salzsäure verseift. Von der Phtalsäure filtrierte man ab und machte die Base nach dem Einengen des Filtrats mit festem Alkali frei. Sie wurde mit Aether extrahiert und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert. Das Diamin ging als wasserhelles, an der Luft stark rauchendes Oel bei 142—144° über.

Dithiocarbaminat aus Diäthyl-äthylendiamin und Schwefelkohlenstoff.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot \underset{\displaystyle S^-}{\overset{\displaystyle |}{C}}\!=\!S \quad (+)$$

Eine Lösung von 0,85 g Diäthyl-äthylendiamin in absolutem Aether wird allmählich mit 0,55 g Schwefelkohlenstoff, ebenfalls in wenig absolutem Aether gelöst, versetzt. Sofort fällt eine weiße, feinpulvrige Substanz aus, die abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet wird. Sie schmilzt bei 154 bis 158° und nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 154—157°. Der Mischschmelzpunkt liegt bei 154—157°, zeigt also keine Depression.

0,50 g Diäthyl-äthylendiamin wird in trockenem Chloroform gelöst und mit 0,32 g Schwefelkohlenstoff behandelt. Hierbei fällt erst allmählich ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Trocknen bei 158—159° schmilzt. Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt der Körper bei 158—159°. Auch hier zeigt der Mischschmelzpunkt keine Depression.

---

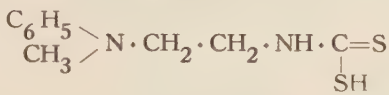
[1]) B. **29**, 2526 (1896).

Bei der Einwirkung von 0,44 g Schwefelkohlenstoff auf 0,62 g Diäthyl-äthylendiamin in absolutem Dioxan wird ein weißer Körper erhalten, der bei 156—157,5° schmilzt. Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt er bei 157—157,5°. Der von beiden Substanzen genommene Mischschmelzpunkt zeigt keine Abweichung.

Phenyl-methyl-äthylendiamin.

Phenyl-methyl-äthylendiamin erhielt man nach Newman[1]) durch Umsetzung von Bromäthylphtalimid mit reinem Monomethylanilin bei 160 bis 170°. Zur Abspaltung der Phtalsäure wurde zwei Stunden mit 20%iger Salzsäure gekocht. Man ließ erkalten und saugte von der Phtalsäure ab. Das Filtrat wurde nach dem Einengen mit konzentrierter Kalilauge alkalisch gemacht und die Base mit Aether extrahiert. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels ging sie bei 254—258° über.

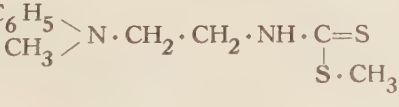
Umsetzung von Phenyl-methyl-äthylendiamin mit Schwefelkohlenstoff.



1 g Phenyl-methyl-äthylendiamin in absolutem Chloroform wird mit einer Lösung von 0,3 g Schwefelkohlenstoff in absolutem Chloroform versetzt. Dabei tritt keine Fällung ein, wohl aber wird allmähliche Abspaltung von Schwefelwasserstoff mit Hilfe von Bleiacetatpapier nachgewiesen.

0,5 g Phenyl-methyl-äthylendiamin in absolut ätherischer Lösung wird mit 0,15 g Schwefelkohlenstoff umgesetzt. Dabei scheidet sich ein gelbes Oel ab, das auch beim Anreiben nicht erstarrt. Bei der Destillation im Vacuum tritt eine Zersetzung ein.

Methylierungsversuch des Umsetzungsproduktes von Methyl-phenyl-äthylendiamin mit Schwefelkohlenstoff.



[1]) B. **24**, 2199 (1891).

Zu einer Lösung von 2 g Methyl-phenyl-äthylendiamin in absolutem Benzol fügt man 0,8 g Diazomethan, gleichfalls in absolutem Benzol gelöst. Zu dieser Mischung gibt man 1,2 g Schwefelkohlenstoff, wobei sich Stickstoff entwickelt. Nach dem Befreien vom Lösungsmittel, das durch Evacuieren im Exsiccator geschieht, hinterbleibt ein gelbes Oel, das durch Destillation im Vacuum nicht rein zu erhalten ist.

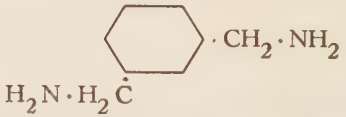
p-Xylylendiamin.

Zur Darstellung von p-Xylylendiamin erhitzte man gemäß der Vorschrift von Lustig[1]) p-Xylylenbromid mit Phtalimidkalium zwei Stunden auf 180°. Nach mehreren ergebnislosen Versuchen, die Verseifung des entstandenen Diphtalimids einfacher zu gestalten, wurde zur Abspaltung der Phtalsäure mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr sechs Stunden auf 140° erhitzt. Dann verdünnte man den Bombeninhalt stark mit Wasser, filtrierte von der Phtalsäure ab, und nach starkem Eindampfen des Filtrats machte man die Base unter Einleitung von Wasserstoff mit festem Alkali frei. Sie wurde mit Aether extrahiert und nach dem Verjagen des Aethers destilliert. Beim Abkühlen erstarrte der Rückstand zu feinen, weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 35°.

Umsetzung von p-Xylylendiamin mit Schwefelkohlenstoff.

0,15 g p-Xylylendiamin in absolutem Chloroform wird mit 0,10 g Schwefelkohlenstoff im gleichen Lösungsmittel versetzt. Ein weißer, feinpulveriger Niederschlag scheidet sich dabei ab, der unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und getrocknet wird. Die weiße Substanz schmilzt unscharf bei 142 bis 155° und zersetzt sich dabei unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, die bei 170° beendet ist. Eine Analyse konnte wegen der leichten Zersetzlichkeit des Körpers nicht ausgeführt werden.

m-Xylylendiamin·



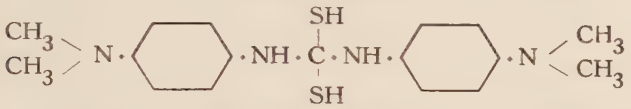
m-Xylylendiamin wurde nach demselben Verfahren hergestellt wie das isomere p-Xylylendiamin. Es destillierte als wasserhelle Flüssigkeit bei 244—248° über.

[1]) B. **28**, 2992, (1895).

Umsetzung von m-Xylylendiamin mit Schwefelkohlenstoff.

0,15 g m-Xylylendiamin wird, in wenig absolutem Chloroform gelöst, mit 0,10 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Dabei fällt ein weißer pulveriger Körper aus, der nach dem Absaugen und Trocknen dieselben Eigenschaften zeigt wie die entsprechende p-Verbindung. Er schmilzt ziemlich unscharf bei 175 bis 185°. Auch hiervon kann seiner Unbeständigkeit wegen keine Analyse gemacht werden.

Umsetzung von p-Amino-dimethylanilin mit Schwefelkohlenstoff.



Bei der Einwirkung von 0,6 g Schwefelkohlenstoff in absolut benzolischer wie ätherischer Lösung auf 1,0 g p-Aminodimethylanilin in entsprechenden Lösungsmitteln fällt ein gelblich weißer Niederschlag aus, der unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt wird. Bei vorsichtigem und raschem Arbeiten schmilzt die getrocknete Substanz bei 90—91°.

0,1562 g Sbst. — 23,0 ccm N (18°, 741 mm).
0,1578 g Sbst. — 0,1846 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{24}N_4S_2$: Ber: N = 16,1; S = 18,3;
Gef: N = 16,5; S = 16,1.

Der in der Analyse zu klein gefundene Schwefelgehalt erklärt sich durch die große Zersetzlichkeit des Dithiocarbaminates. Unter Abgabe von Schwefelwasserstoff geht die Substanz in den bereits bekannten[1]) Dithioharnstoff:

vom Schmelzpunkt 185° über.

Nach eintägigem Stehen schmilzt die Ausgangssubstanz bei 123—174°, nach mehreren Tagen bei 135—183°. Schneller erfolgt die Schwefelwasserstoffabspaltung beim Umkristallisieren.

Tetramethyl-p-phenylendiamin.

[1]) B. **12**, 534 (1879).

Tetramethyl-p-phenylendiamin) wurde unter Abänderung der Vorschrift nach Wurster [2]) auf folgendem Wege erhalten:

5 g p-Amino-dimethylanilin wurden mit 4 g konzentrierter Salzsäure und 4 g absolutem Methylalkohol im Bombenrohr sechs Stunden auf 170° erhitzt. Danach wird der Bombeninhalt unter Einleiten von Wasserstoff mit starker Natronlauge alkalisch gemacht. Die tetramethylierte Base scheidet sich sogleich in gelblich grünen Blättchen ab. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vacuumexsiccator schmilzt die Substanz bei 47—50°.

Nitroso-trimethyl-p-phenylendiamin.

2 g Tetramethyl-p-phenylendiamin in wenig Eisessig werden unter Abänderung der Arbeitsvorschrift von Wurster und Schobig [3]) allmählich mit 2,2 g Natriumnitrit in stark verdünnter wässriger Lauge versetzt. Die sich abscheidende Nitrosoverbindung wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das gelblich braune Rohprodukt wird mit Natronlauge geschüttelt und mit Aether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt 1,8 g Nitrosotrimethyl-p-phenylendiamin, das bei 97—99° schmilzt.

Trimethyl-p-phenylendiamin. [4])

1,5 g dargestellte Nitrosoverbindung wird nach und nach zu einer Lösung von 3 g Zinnchlorür in 5 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben, wobei jene unter starkem Erwärmen reduziert wird. Nach dem Erkalten macht man das Reaktionsgemisch unter Einleiten von Wasserstoff bei Eiskühlung alkalisch. Die Base wird ausgeäthert und nach dem Verjagen des Aethers der fraktionierten Destillation unterworfen. Sie geht bei 164—168° über. Ausbeute: 0,7 g.

---

[1]) Beim Arbeiten ist Vorsicht geboten, da die Base die Haut stark angreift und brennende Schmerzen mit nachfolgender Gefühlslosigkeit an den angegriffenen Stellen verursacht.

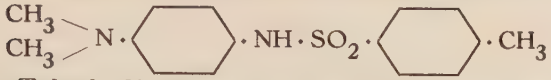
[2]) B. **12**, 527 (1879).

[3]) B. **12**, 1809 (1879).

[4]) Es empfiehlt sich, mit Gummihandschuhen zu arbeiten, da diese Base die Haut ebenfalls stark angreift.

Weitere Versuche zur Darstellung von Trimethyl-p-phenylendiamin.

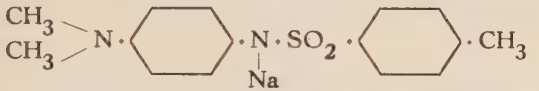
p-Dimethylamino-p′-toluolsulfanilid.



6 g p-Toluolsulfochlorid wird zu 4 g p-Amino-dimethylanilin in absolutem Benzol gegeben. Hierbei fällt ein grüner Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Nach dem wiederholten Verreiben mit einer Natriumacetatlösung wird das ausgeschiedene Rohprodukt abgesaugt. Nach dem Trocknen wird es mit Methylalkohol gereinigt. In gelblichen Kristallen schmilzt die Substanz bei 130—131°. Ausbeute: 8 g.

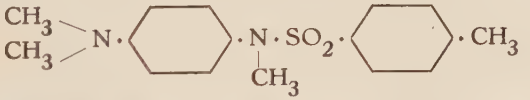
0,1538 g Sbst. — 14,1 ccm N (18°, 733 mm).
$C_{15}H_{18}O_2N_2S$: Ber: N = 9,7; Gef: = 10,1.

Natriumsalz vom p-Dimethylamino-p′-toluol-sulfanilid.



1 g p-Dimethylamino-p′-toluosulfanilid in absolutem Benzol wird mit 0,2 g Natriummethylat versetzt. Unter Erwärmen bildet sich das Natriumsalz des Sulfanilides. Die nachfolgende Substitution des Natriums durch Methyl scheiterte, da beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Methyljodid oder Dimethylsulfat die Addition an die Dimethyl-amino-Gruppe unter Bildung quaternärer Ammoniumsalze der gewünschten Substitutionsreaktion zuvorkommt.

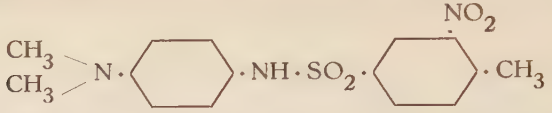
Methylierung von p-Dimethylamino-p′-toluolsulfanilid mit Diazomethan.



0,5 g Diazomethan, in absolutem Aether gelöst, versetzte man mit 2 g Sulfanilid. Nach einigen Tagen wird der Aether zur Trennung des methylierten Sulfanilids von dem nicht methylierten mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Das Rohprodukt, das man nach dem Verdunsten des Aethers erhält, liefert durch Umkristallisieren aus Methylalkohol schöne, weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 100—101°. Ausbeute: 0,2 g.

Da die Methylierung sehr träge und in schlechter Ausbeute erfolgte, verzichtete man auf die nachfolgende Verseifung zur Gewinnung des Trimethyl-p-phenylendiamins.

p-Dimethylamino-m′-nitro-p′-toluolsulfanilid.

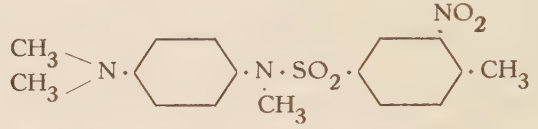


Man gibt 4 g m-Nitro-p-toluolsulfochlorid zu 2,5 g p-Amino-dimethylanilin in absolutem Benzol. Dabei scheidet sich das Sulfanilid aus, das abgesaugt und getrocknet wird. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man es in schönen, gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 140—141°. Ausbeute: 4 g.

0,1573 g Sbst. — 18,1 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{15}H_{17}O_4N_3S$: Ber: N = 12,6; Gef: N = 12,9.

Methylierung von p-Dimethylamino-m′-nitro-p′-toluolsulfanilid mit Diazomethan.



Man versetzte eine absolute benzolische Lösung von 1 g Diazomethan mit 3 g dargestelltem Sulfanilid. Sofort entwickelt sich lebhaft Stickstoff. Nach einem Tag ist die Methylierung beendet, was an der Unlöslichkeit des nach dem Verdunsten des Benzols hinterbliebenen Rückstandes in Natronlauge zu erkennen ist. Zur Trennung von geringen Mengen des nicht methylierten Sulfanilids wird dieses in Aether aufgenommen und mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleiben gelblich grüne Nadeln, die, mit Methylalkohol gereinigt, bei 141—142° schmelzen. Ausbeute: 2 g.

0,0706 g Sbst. — 7,6 ccm N (17°, 735 mm).

$C_{16}H_{19}O_4N_3S$: Ber: N = 12,0; Gef: N = 12,0.

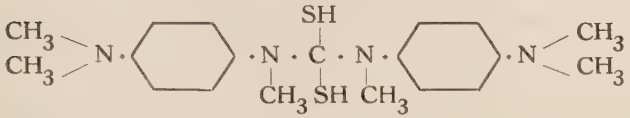
Der Mischschmelzpunkt des methylierten Sulfanilids mit dem nicht methylierten lag bei 128—130°. Zur weiteren Identifizierung wurde reines Trimethyl-p-phenylendiamin mit m-Nitro-p-toluolsulfochlorid behandelt. Dabei scheidet sich ein Anilid ab, das bei 140—141,5° schmilzt und im Mischschmelzpunkt mit dem oben dargestellten Anilid keine Depression zeigt.

Verseifungsversuche von p-Trimethylamino-m′-nitro-p′-toluolsulfanilid.

1 g Sulfanilid wurde mit 0,2 g Natriummethylat in Methylalkohol mehrere Stunden gekocht. Hierbei fand keine Verseifung statt. Weitere Verseifungsversuche mit alkoholischer Kalilauge und mit 30%iger Schwefelsäure lieferten wegen der

geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen keine eindeutigen Resultate.

Umsetzung von Trimethyl-p-phenylendiamin mit Schwefelkohlenstoff.



Man löst 0,5 g Trimethyl-p-phenylendiamin in absolutem Chloroform und versetzt die Lösung allmählich mit 0,3 g Schwefelkohlenstoff. Nach kurzem Stehen wird das Chloroform im Vacuum entfernt. Es hinterbleibt eine weiße, amorphe Substanz, die bei 72—74° schmilzt. Sie ist in verdünnten Alkalien und ebenso in organischen Solventien leicht löslich. Beim Aufbewahren zersetzt sich die Substanz schon nach kurzer Zeit unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, wie die Schwärzung eines mit Bleiacetat getränkten Filtrierpapiers ankündigt. Dabei steigt der Schmelzpunkt, der bei einer Probe nach einigen Tagen bei 149—167° lag.

0,5 g Trimethyl-p-phenylendiamin, ohne Lösungsmittel, versetzt man mit Schwefelkohlenstoff im Ueberschuß. Dabei setzt eine lebhafte Reaktion unter Erwärmen ein, wobei sich ein gelblich weißes Pulver bildet, das bei 73—75° schmilzt. Auch hier tritt alsbald Abspaltung von Schwefelwasserstoff ein.

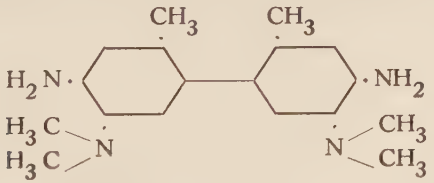
Der Mischschmelzpunkt von der mit Lösungsmittel und der ohne Lösungsmittel dargestellten Substanz zeigt keine Depression.

0,1012 g Sbst. — 13,0 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{19}H_{28}N_4S_2$: Ber: N = 14,9; Gef: N = 14,2.

Diazomethan in Benzol setzt sich allmählich mit der Substanz unter Stickstoffentwicklung um, wobei ein unscharf bei 130 bis 160° schmelzender Körper isoliert wurde, der jedoch nicht weiter untersucht wurde.

2,2′-Dimethyl-5,5′-di-(dimethylamino)-benzidin.

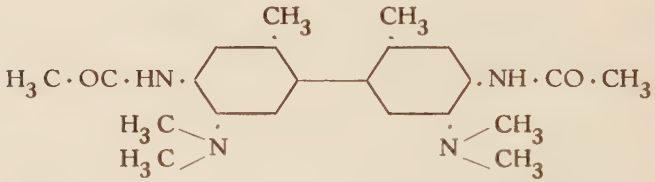


Um das m-Amino-N-dimethyl-p-toluidin darzustellen, ging man vom m-Nitro-N-dimethyl-p-

toluidin aus, das nach Morgan[1]) und Clayton[1]) bereitet wurde. Die Reduktion der Nitroverbindung wurde zuerst mit Zinn und konzentrierter Salzsäure ausgeführt. Da die durch Schwefelwasserstoff ausgefällten Zinnsulfidmengen die Aufarbeitung sehr erschwerten, versuchte man das gewünschte Amin auf dem Wege der elektrolytischen Reduktion zu erhalten. Hierbei verfuhr man nach einer Vorschrift von Elbs[2]). Die Kathode taucht in ein Gemisch von 5 g Nitroverbindung, 31 g konzentrierte Salzsäure, 21 ccm Wasser und 0,83 g Zinnchlorür. In der Kathodenflüssigkeit befindet sich ein Tonbecher, der 30%ige Schwefelsäure und in dieser die Anode enthält. Nach zweistündiger Elektrolysendauer bei einer Stromstärke von 3 Ampere und einer Spannung von 8 Volt neutralisierte man die salzsaure Lösung mit Soda und schüttelte sie mit Aether durch. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein Rohprodukt, das durch das Umkristallisieren aus Petroläther die Substanz in gelblich weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 50—51° lieferte. Ausbeute: 2 g.

0,0552 g Sbst. — 9,3 ccm N (21°, 751 mm).
$C_{18}H_{26}N_4$: Ber: N = 18,8; Gef: N = 18,8.

Diacetat des 2,2′-Dimethyl-5,5′-di-(dimethylamino)-benzidins.



Man kocht 0,6 g Benzidinderivat in 2 ccm Eisessig acht Stunden lang, neutralisiert die Lösung dann mit Soda und schüttelt sie mit Aether durch. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieben gelblich weiße Nadeln, die aus Schwerbenzin umkristallisiert werden. Die reine acetylierte Verbindung schmilzt bei 129,5—130°.

0,1003 g Sbst. — 13,2 ccm N (19°, 747 mm).
$C_{22}H_{30}O_2N_4$: Ber: N = 14,6; Gef: N = 14,8.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **37**, 947 (1905).
[2]) Z. f. Elek. Ch. **7**, 569—571; Z. f. Elek. Ch. **8**, 595.

B) Zur Strukturformel der Maleinsäure.

Maleinsäure-monomethylester.

1 Mol Maleinsäureanhydrid wird mit 1 Mol reinem, absolutem Methylalkohol auf dem Wasserbad erhitzt. Nach ca. 10 Minuten hört das Sieden des Reaktionsgutes auf und die Veresterung ist beendet. Es hat sich ein wasserhelles Oel gebildet, das bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Maleinsäureanhydrid und Methylalkohol zerfällt. Da auch bei der Destillation im Hohenvacuum bei 2 mm Druck teilweise Zersetzung eintritt, gelangte das Rohöl zur Analyse.

Zur Analyse wurde die Acidität des in Wasser leicht löslichen Maleinsäure-monomethylesters und nach der Verseifung die Acidität der entstandenen freien Maleinsäure bestimmt. 0,4750 g Maleinsäure-monomethylester verbrauchten bei der Titration gegen Phenolphtalein 36,5 ccm 0,1 n Natronlauge; berechnet 36,5 ccm 0,1 n Natronlauge. Zur Bildung des neutralen Salzes wären demnach 73,0 ccm 0,1 n Natronlauge erforderlich.

0,4750 g Maleinsäure-monomethylester wurden mit 80,0 ccm 0,1 n Natronlauge drei Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und dann die überschüssige Natronlauge zurücktitriert. Verbraucht wurden 73,8 ccm Lauge; berechnet 73,0 ccm.

Aequivalentgew.: Ber: 130; Gef: 129,7.

Bestimmung der spezifischen Drehung einiger aktiven Verbindungen.

Als Beobachtungsapparat diente ein gewöhnlicher Halbschattenapparat mit einer Quecksilberbogenlampe als Beleuchtungsquelle. Die Berechnung der spezifischen Drehung geschah nach der allgemeinen Formel:

$$[\alpha]^{t} = \frac{100 \cdot \alpha}{1 \cdot c},$$

worin

t = Temperatur der Lösung,
α = beobachteter Drehungswinkel,
1 = Länge des Füllrohres in dcm,

c = Konzentration der Lösung, d. h. die Anzahl g aktiver Substanz in 100 ccm Lösung,
[α] = spezifische Drehung ist.

Als Lösungsmittel wurde absolutes Chloroform verwandt.

Spezifische Drehung von Brucin[1]) (Kontrollmessung).

I.		II.	
c	= 1,9	c	= 4,9
l	= 1,0 dcm	l	= 1,0 dcm
α	= — 2,42°	α	= — 5,85°
$[\alpha]^{20}$	= — 127,3°	$[\alpha]^{22}$	= — 119,4°

Spezifische Drehung von Strychnin[2]) (Kontrollmessung).

I.		II.	
c	= 2,25	c	= 4,0
l	= 1,0 dcm	l	= 1,0 dcm
α	= — 3,15°	α	= — 5,25°
$[\alpha]^{21}$	= — 140°	$[\alpha]^{21}$	= — 131,2°

Spezifische Drehung vom Brucinsalz des Fumarsäure-monomethylesters.

c = Konzentration des entstandenen Brucinsalzes.

I.		II.	
c	= 6,3	c	= 6,3
l	= 1,0 dcm	l	= 1,0 dcm
α	= — 1,05°	α	= — 1,1°
$[\alpha]^{23}$	= — 16,6°	$[\alpha]^{21}$	= — 17,4°

Spezifische Drehung vom Strychninsalz des Fumarsäure-monomethylesters.

c = Konzentration des entstandenen Strychninsalzes.

I.		II.	
c	= 5,3	c	= 5,3
l	= 1,0 dcm	l	= 1,0 dcm
α	= — 0,75°	α	= — 0,85°
$[\alpha]^{23}$	= — 14,1°	$[\alpha]^{23}$	= — 16,0°

Spezifische Drehung vom Brucinsalz des Maleinsäure-monomethylesters.

I.		II.	
c	= 2,53	c	= 2,53
l	= 1,0 dcm	l	= 1,0 dcm
α	= — 0,54°	α	= — 0,56°
$[\alpha]^{23}$	= — 21,3°	$[\alpha]^{21}$	= — 22,1°

III. c = 2,6
l = 2,2 dcm
α = — 1,25°
$[\alpha]^{21}$ = — 21,8°

---

[1]) vergl. A. **166**, 69 (1873).
[2]) vergl. A. **166**, 76 (1873).

Spezifische Drehung vom Strychninsalz des Maleinsäure-monomethylesters.

I.			II.		
c	=	2,06	c	=	2,06
1	=	1,0 dcm	1	=	2,2 dcm
α	=	— 0,45°	α	=	— 1,2°
$[\alpha]^{23}$	=	— 21,8°	$[\alpha]^{21}$	=	— 26,4°

Spezifische Drehung vom Brucinsalz der Maleinsäure.

A) Spezifische Drehung des sauren Brucinsalzes.

c = 6,33
1 = 1,0 dcm
α = wegen des ausgeschiedenen Salzes konnte die Drehung nicht beobachtet werden.

B) Spezifische Drehung des neutralen Brucinsalzes.

I.			II.		
c	=	5,62	c	=	5,62
1	=	1,0 dcm	1	=	1,0 dcm
α	=	— 2,45°	α	=	— 2,40°
$[\alpha]^{23}$	=	— 43,6°	$[\alpha]^{22}$	=	— 42,7°

Spezifische Drehung vom Strychninsalz der Maleinsäure.

A) Spezifische Drehung des sauren Strychninsalzes.

I.			II.		
c	=	5,34	c	=	5,34
1	=	1,0 dcm	1	=	1,0 dcm
α	=	— 0,5°	α	=	— 0,45°
$[\alpha]^{24}$	=	— 9,1°	$[\alpha]^{24}$	=	— 8,4°

B) Spezifische Drehung des neutralen Strychninsalzes.

I.			II.		
c	=	4,68	c	=	4,68
1	=	1,0 dcm	1	=	1,0 dcm
α	=	— 3,0°	α	=	— 2,93°
$[\alpha]^{24}$	=	— 64,1°	$[\alpha]^{24}$	=	— 62,8°

Umsetzung von Maleinsäure-monomethylester mit Brucin.

5 g Brucin werden in trockenem Chloroform gelöst und mit 1,6 g Maleinsäure-monomethylester versetzt. Die

Lösung wird auf ein geringes Volumen eingeengt und das abgeschiedene weiße Salz saugt man ab. Es schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 210°.

0,1060 g Sbst. — 5,1 ccm N (20°, 745 mm).
$C_{28}H_{32}O_8N_2$: Ber: N = 5,3; Gef: N = 5,4.

Spezifische Drehung des Brucinsalzes.

c = 2,53
1 = 1,0 dcm
α = — 0,55°
$[\alpha]^{23}$ = — 21,7°

Nach dem Verdunsten des gesamten Lösungsmittels hinterbleibt das unscharf unter Zersetzung bei 210° schmelzende Brucinsalz, das zur Identifizierung nochmals analysiert wurde.

0,1020g Sbst. — 4,6 ccm N (17°, 747 mm).
$C_{28}H_{32}O_8N_2$: Ber: N = 5,3; Gef: N = 5,1.

Spezifische Drehung des Brucinsalzes.

c = 2,53
1 = 1,0 dcm
α = — 0,57°
$[\alpha]^{23}$ = — 22,5°

Umsetzung von Maleinsäure-monomethylester mit Strychnin.

Man gibt 1,9 g Maleinsäure-monomethylester zu 5 g Strychnin in absolutem Chloroform. Nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Lösungsmittels wird das abgeschiedene Salz abgesaugt und getrocknet. Es schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 107°.

0,1490 g Sbst. — 7,7 ccm N (19°, 742 mm).
$C_{26}H_{28}O_6N_2$: Ber: N = 6,0; Gef: N = 5,8.

Spezifische Drehung des Strychninsalzes.

c = 2,06
1 = 1,0 dcm
α = — 0.4°
$[\alpha]^{22}$ = — 19,4°.

Das nach dem Verdunsten des gesamten Lösungsmittels hinterbliebene weiße Salz vom Schmelzpunkt 107° wurde zu seiner Identifizierung nochmals analysiert.

0,1414 g Sbst. — 7,4 ccm N (17°, 741 mm).
$C_{26}H_{28}O_6N_2$: Ber: N = 6,0; Gef: N = 5,9.

Spezifische Drehung des Strychninsalzes.

$c = 2{,}06$
$l = 1{,}0$ dcm
$\alpha = -0{,}38^{\circ}$
$[\alpha]^{23} = -18{,}4^{\circ}$.

Spezifische Drehung vom Strychninsalz des Phtalsäuremonomethylesters.[1])

$c = 2{,}3$
$l = 2{,}2$ dcm
$\alpha = -1{,}25^{\circ}$
$[\alpha]^{20} = -24{,}7^{\circ}$.

Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbad gab keine Aenderung der Drehung.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Marburg im Juni 1929 begonnen und Ende Juli 1931 abgeschlossen. Herrn Professor Dr. G. Wittig, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für die rege Anteilnahme und Unterstützung zu großem Danke verpflichtet.

[1]) Beilst. IX. 797.

Lebenslauf.

Ich, Hans Terhorst, Sohn des Kaufmanns Karl Terhorst und seiner Ehefrau Emilie, geborene Küpper, wurde am 3. Dezember 1903 zu Sterkrade geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin katholischer Konfession.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule zu Hamborn, trat ich in die Sexta des Realgymnasiums zu Hamborn ein, das ich Ostern 1923 mit dem Reifezeugnis verließ.

Ich studierte dann Chemie an der Philipps-Universität zu Marburg und bestand dort am 19. November 1926 das erste, nach einigen Unterbrechungen des Studiums durch Werktätigkeit am 28. Mai 1929 das zweite Verbandsexamen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: von Auwers, Krollpfeiffer, Meerwein, Schaefer, Strecker, Thiel, Weigel und Wittig.